UNTERSUCHUNG ÜBER DIE SPEKTREN VON KOHLENOXYD UND KOHLENSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

KARL HOF
AUS HAUENSTEIN, CT. SOLOTHURN

MIT 1 TAFEL

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
1914

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und H. Veillon.

Basel, den 16. Juli 1913.

E. Hoffmann-Krayer,
Dekan.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN LIEBEN ELTERN

GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0158

Seit man weiß, daß ein und dasselbe Element je nach den Leuchtbedingungen verschiedene Spektren geben kann und auch Verbindungen charakteristische Emissionsspektren besitzen, ist das Studium der spektroskopischen Erscheinungen wesentlich schwieriger geworden. Treten bei der Untersuchung eines Körpers mehrere Spektren auf, so ist die Frage, ob mehrfache Spektren oder Verbindungsspektren vorliegen und welchem Gebilde jedes einzelne Spektrum zukommt, in den wenigsten Fällen mit einiger Sicherheit zu beantworten. Die theoretische Spektroskopie ist auf viel zu unsicheren Grundlagen aufgebaut, als daß sie hierüber Aufschluß erteilen könnte (vgl. Garbassos „Theoretische Spektroskopie"). Man ist deshalb von Fall zu Fall auf eingehende Untersuchungen mittels des Experimentes angewiesen und kommt auch so meist nur zu Vermutungen über den Ursprung der einzelnen Spektren.

Besonders kompliziert liegen die Verhältnisse beim Kohlenstoff und seinen Verbindungen. Als Ursprung der Emissionsspektren kommen außer C nur solche Verbindungen in Betracht, die bei hoher Temperatur oder durch den elektrischen Strom nur wenig oder gar nicht zersetzt werden, also C + O, C + H, C + N, C + Cl. Wir wollen hier nur die Spektren von CO und CO_2 betrachten.

Schon lange waren von Kohlenstoff und seinen Verbindungen das Linienspektrum, das sogenannte Kohlenoxydspektrum, das Swanspektrum, das (C + H)- und das Cyanspektrum bekannt. Durch die Untersuchungen von Deslandres, bzw. Deslandres und D'Azambuja wurden nun unsere Kenntnisse bedeutend vermehrt, indem Deslandres einerseits die schon bekannten Spektren im Ultraviolett verfolgte, andererseits die dritte und vierte positive, die erste nega-

tive, und in Gemeinschaft mit D'Azambuja, die zweite negative und eine zwischen λ 4680 und 3398 (sogenannte Gruppe von Deslandres und D'Azambuja) gelegene Gruppe entdeckte. — Ich gebe im folgenden kurz eine Zusammenstellung der einzelnen Spektren, sowie die Versuchsbedingungen, unter denen man sie erhält.[1])

1. Das Linienspektrum der Kohle wurde im sichtbaren Teil ausgemessen von Angström und Thalén,[2]) Eder und Valenta,[3]) sowie von Gramont,[4]) im Ultraviolett von Liveing und Dewar,[5]) Hartley und Adeney,[6]) Eder und Valenta,[7]) Deslandres,[8]) von Exner und Haschek.[9])

Um das Linienspektrum zu erhalten, läßt Angström den Funken zwischen Kohlestäben übergehen. Auf gleiche Weise erhält Deslandres die ultravioletten Kohlelinien, bekommt sie aber auch mit kondensierten Funken in irgend einem kohlehaltigen Gas. Im gewöhnlichen Kohlebogen ist nur eine einzige Linie zu sehen, im tönenden Lichtbogen weist hingegen La Rosa[10]) das vollständige Linienspektrum nach. Durch Selbstinduktion werden die Funkenlinien zerstört, was zuerst Gramont beweist und erst später findet La Rosa den gleichen Einfluß auf die Bogenlinien.

Allgemein wird angenommen, daß dieses Spektrum der Kohle selbst angehört.

2. Über das Linienspektrum des Sauerstoffs vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. VI.

3. Das Swanspektrum tritt unter ähnlichen Bedingungen auf wie das Linienspektrum, also bei Entladungen in allen kohlenstoffhaltigen Gasen und im Kohlebogen, dann aber auch in allen Flammen, die Kohlenstoff enthalten. Seine Zugehörigkeit zu irgend einem Element oder einer Verbindung ist noch sehr ungewiß; einige Autoren schreiben es der Kohle, andere einer Verbindung (C + O) zu. Neuerdings nennt es Meunier[11]) ein Spektrum der Oxydierung und der explosiblen Verbrennung. — Die nach Violett abschattierten Banden werden in fünf Gruppen eingeteilt. Die vier ersten bei λ 6188,3; 5635,0; 5165,0 und 4737,0 wurden von Angström und Thalén,[12]) genau von Eder und Valenta,[13]) sowie von Watts[14]) gemessen, die Gruppe 4381 von Kayser und Runge, Eder und Valenta[13]) und von Watts.[14])

4. Das Kohlenoxydspektrum kommt vielfach als Verunreinigung in Geißlerröhren vor. Seine nach Violett abschattierten Banden, die in zwei Serien zerfallen, wurden genau gemessen von

Loos.[15]) Neue Banden fanden Deslandres (bei 3893,1) und Croze[16]) (fünf Banden im Ultrarot). — Dieses Spektrum tritt auf bei elektrischen Entladungen (ohne Kondensator) in CO und CO_2, ebenfalls in Funken zwischen Kohleelektroden, wenn Sauerstoff zugegen ist. Von vielen Forschern wird es dem Kohlenoxyd zugeschrieben.

5. Die von Deslandres, bzw. Deslandres und D'Azambuja gefundenen Gruppen wurden erhalten im Funken zwischen Kohleelektroden in CO, CO_2, CH_4 und Acetylen oder auch in gewöhnlichen Geißlerröhren mit Silber-, Platin- und Aluminiumelektroden. Um festzustellen, ob die neuen Banden nicht etwa von Verunreinigungen der Elektroden herrühren, wurden die einzelnen Gruppen mit den drei verschiedenen Metallelektroden nachgewiesen. — Leider liegen genauere Versuchsangaben nur in einer Publikation vor, nämlich in den Ann. chim. et phys.[17])

Die dritte positive Gruppe[18]) erscheint als Fortsetzung des Kohlenoxydspektrums von λ 3825 bis 2295. Ihre Banden sind nach Violett abschattiert. Zugleich mit der dritten positiven Gruppe erscheint die vierte positive,[18]) dessen nach Rot abschattierte Banden zwischen λ 2631 und 2045 liegen. Beide Spektren erscheinen unter gleichen Bedingungen wie das Kohlenoxydspektrum. Die beiden folgenden Gruppen treten nur im negativen Glimmlicht auf: die erste negative[19]) bei niederem Druck im Kathodenlicht der kohlehaltigen Gase, die zweite negative[20]) Gruppe nur in CO_2.

Bei Atmosphärendruck erscheint sowohl in CO, wie in CO_2 im kondensierten Funken und beim Einschalten von Selbstinduktion neben dem Swanspektrum die zweite Gruppe von Deslandres und D'Azambuja,[21]) dessen Banden nach Violett abschattiert und wovon zwei in Linien aufgelöst sind.

6. Das Cyanspektrum wird häufig noch zum Swanspektrum gerechnet, da es sich in vieler Beziehung wie dieses verhält. Es ist jedoch nachgewiesen, daß seine Banden in allen kohlenstoffhaltigen Gasen nur bei Gegenwart von Stickstoff auftreten. Die sechs Bandengruppen sind in Linien aufgelöst und nach Violett abschattiert.

Ich führe dieses Spektrum hier an, weil sein Auftreten bei meinen Versuchen, infolge der Stickstoffverunreinigungen, äußerst störend wirkte.

7. Das oben angeführte (C + H)-Spektrum tritt fast nur in den Kohlenwasserstoffflammen auf und wurde bei meinen Versuchen nie nachgewiesen.

Die Untersuchungen von Deslandres und D'Azambuja wurden

bis jetzt nie wiederholt, wenn man von Linienmessungen an der dritten und vierten Gruppe[22]) absieht. Auch Hagenbach[23]) fand im Bogen unter vermindertem Druck die ultravioletten Banden von Deslandres.

Die vorliegende Arbeit hat deshalb den Zweck, die Resultate von Deslandres, bzw. Deslandres und D'Azambuja nachzuprüfen. Zugleich soll sie aber auch den Einfluß von Kapazität, Selbstinduktion und Entladungsart auf die einzelnen Spektren untersuchen und die Unterschiede in den Spektren von CO und CO_2 feststellen.

Methode.

1. Darstellung der Gase.

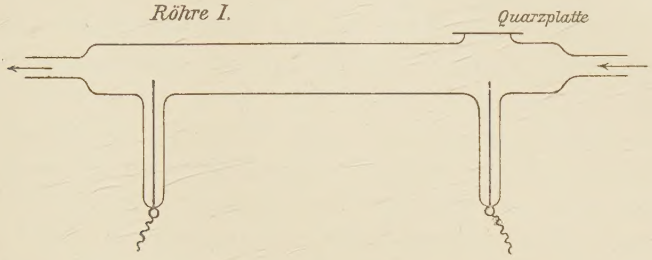
Zur Darstellung von CO_2 wurden zuerst Marmorstücke mit chemisch reiner Salzsäure im Kippschen Apparat zur Reaktion gebracht. Das entstehende Kohlendioxyd enthielt aber immer ziemlich große Mengen H_2S, da der erhältliche Marmor mit Gips verunreinigt war. Da die letzten Spuren von H_2S auch durch Waschen mit oxydierender Flüssigkeit nicht entfernt werden konnten, wurde schließlich käufliche Soda zweimal umkristallisiert und zur Gasdarstellung verwendet. Das Trocknen des Gases erfolgte durch P_2O_5 und konzentrierte H_2SO_4. Um eventuelle Verunreinigungen, die aus den Trockengefäßen herrühren konnten, zu eliminieren, strömte das Gas bei einem ersten Versuch direkt in die Entladeröhre. Bei einem zweiten Versuch wurde die Phosphorpentoxydröhre eingeschaltet und bei einem dritten Versuch nur die Schwefelsäurewaschflasche. Unterschiede in den Spektren konnten dabei keine beobachtet werden, außer den Wasserdampfbanden, die ohne Trockengefäß sehr intensiv erschienen. Ebenfalls konnte spektroskopisch kein Unterschied nachgewiesen werden für den Fall, daß Kohlendioxyd eine Lösung von Kaliumpermanganat durchströmte, und es wurde deshalb diese Waschflasche ganz weggelassen. Außer Stickstoff zeigten sich keine Verunreinigungen.

Kohlenoxyd konnte ziemlich rein aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden. Die Verunreinigung durch Stickstoff war aber doch größer als bei Kohlendioxyd, da erstens nicht so große Mengen Kohlenoxyd zur Verfügung standen, so daß das Ausspülen der ganzen Apparate (Trocken- und Waschgefäße, Entladeröhre) nicht längere Zeit fortgesetzt werden konnte und andererseits bei der Darstellung von CO das Entwicklungs-

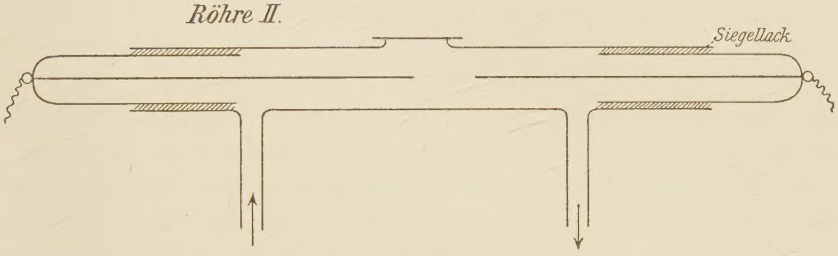
gefaß erwärmt werden mußte, wobei sich beständig der anhaftende Stickstoff von den Wänden löste. Geringe Menge CO_2, welche neben CO entstehen, wurden mittels Kalilauge absorbiert.

2. Entladeröhren.

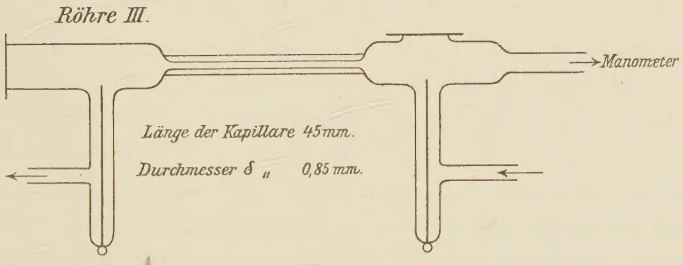
Die verschiedenen Formen der Entladeröhren zeigen die nachstehenden Figuren.



Figur 1.



Figur 2.



Figur 3.

Da auch der ultraviolette Teil des Spektrums untersucht werden sollte, so wurden mit Siegellack Quarzfenster aufgekittet. Siegellack als Verunreinigung gibt aber das Kohlenoxydspektrum. Seine Intensität war jedoch nur gering, was durch spektrographische Auf-

nahmen leicht gezeigt werden konnte. Störender machten sich die Stickstoffverunreinigungen; Spuren davon erzeugten das Cyanspektrum.

Röhre II gestattet leicht eine Verschiebung der Elektroden; mit Röhre III konnte zu gleicher Zeit das Kapillar- und Elektrodenlicht spektrographisch aufgenommen werden.

Das Reinigen der Trockengefäße, der Zuleitungs- und Entladeröhren erfolgte mittels Evakuieren und Spülen mit dem zu untersuchenden Gas. Gewöhnlich wurden während eines Nachmittags die Gefäße abwechselnd evakuiert und mit Gas gespült, dann mit CO, bzw. CO_2 auf Atmosphärendruck gefüllt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde die Reinigung auf die gleiche Weise wiederholt. Im Verlaufe einiger Tage zeigte dann das Spektrum nur noch die ultravioletten Cyanbanden als Verunreinigung. Aber ganz ließ sich der Stickstoff nie vertreiben, was sich am besten durch folgenden Versuch zeigte: Eine Glasröhre wurde in der Mitte kugelförmig aufgeblasen. In die Erweiterung hinein ragten die vorher ausgeglühten und in die Enden der Glasröhre eingeschmolzenen Platinelektroden. Durch zwei seitliche Ansatzröhren konnte evakuiert und CO_2 eingeleitet werden. Während die Röhre ausgepumpt und mit Gas gespült wurde, erhitzte ich sie bis zur Rotglut; zugleich gingen elektrische Entladungen hindurch. Nach einer Stunde erzeugte der sekundäre Strom des Induktoriums kein Cyanspektrum mehr im sichtbaren Teil, ganz rein waren die Kohlenoxydbanden zu sehen. Sobald aber in den sekundären Stromkreis Kapazität und Selbstinduktion eingeschaltet wurde, erschien das Glimmlicht grünlich und im Spektrum sah man deutlich die Banden des Cyans.

Ursprünglich war beabsichtigt, die Untersuchung mit Platin-, Silber- und Aluminiumelektroden durchzuführen. Es wäre ja denkbar, daß oxydierbare Elektroden eine andere Intensitätsverteilung im Spektrum erzeugen als solche von Platin. Die Platin- und Kupferelektroden leiden aber an dem Übelstand, daß sie, besonders bei geringem Elektrodenabstand, sehr intensiv die Metallinien emittieren und man erhält dann statt des erwarteten Bandenspektrums ein Linienspektrum des Elektrodenmetalls. Die Untersuchung beschränkte sich deshalb auf den Nachweis der verschiedenen Spektren mit Ag-, Pt- und Al-Elektroden; alle weiteren spektrographischen Aufnahmen erfolgten nur mit Aluminiumelektroden.

3. Stromquellen.

Es wurden drei verschiedene Stromquellen benutzt, nämlich:

1. Der Strom eines Induktoriums von Carpentier, Paris, das mit acht Akkumulatoren betrieben wurde. Die primäre Stromstärke betrug im Mittel 2 Ampère, die Funkenlänge bei derselben Stromstärke ca. 10 cm. Als Unterbrecher diente ein gewöhnlicher Hammerunterbrecher.

2. Der sekundäre Strom des gleichen Induktoriums ohne Unterbrecher, durch dessen primäre Leitung Einphasenwechselstrom geschickt wurde.

3. Der Strom einer Holtzschen Influenzelektrisiermaschine, die durch einen kleinen Elektromotor betrieben wurde. Die dadurch erzielte Lichtintensität im Geißlerrohr war nur klein. Um elektrische Schwingungen zu verhindern, mußten zudem noch Flüssigkeitswiderstände in den Schließungskreis eingeschaltet werden, welche die Intensität noch weiter herabsetzten.

4. Kapazität und Selbstinduktion.

Der mir zur Verfügung stehende Kondensator bestand aus zwanzig mit Stanniol belegten Glasplatten, die nebeneinandergeschaltet wurden. Die absolute Messung mit dem ballistischen Galvanometer ergab folgende Werte:

1.	Platte	742 cm
2.	„	785 „
3.	„	765 „
4.	„	804 „
5.	„	751 „
Mittel		769 cm

Die Abweichungen der einzelnen Werte erklären sich leicht durch die verschiedene Dicke der einzelnen Platten; außerdem waren die Stanniolbelege mehr oder weniger defekt. Übrigens hat die Angabe der Kapazität nur einen relativen Wert, da einerseits ihre Größe mit der elektrischen Wellenlänge variiert, andererseits bei hohen Spannungen die Umgebung der Platten nicht mehr isolierte, was sich durch sehr intensive Büschelentladungen längs des Randes der Stanniolschicht bemerkbar machte.

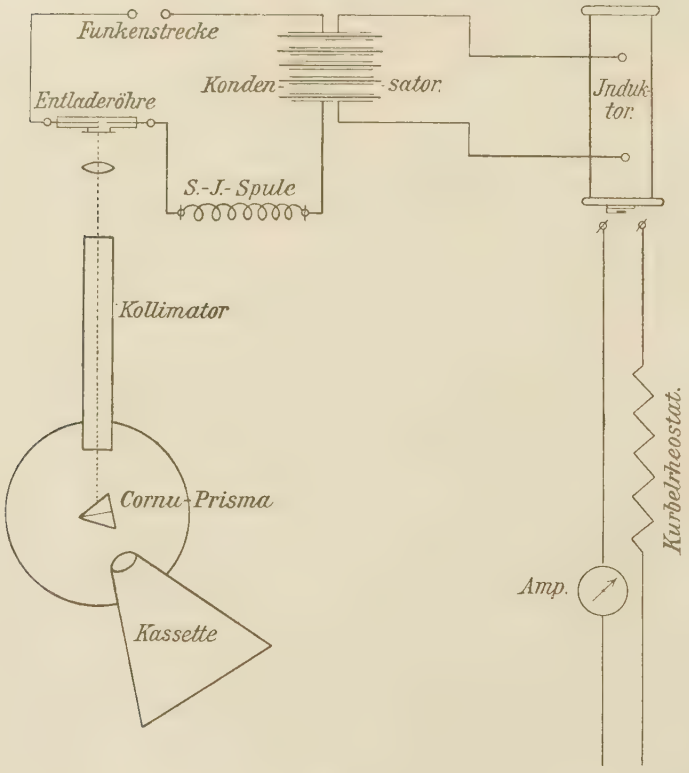
Selbstinduktionsspulen benutzte ich vier, mit folgenden Konstanten:

1. Spule	S.-I. =	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$	Henry;	Widerstand =	0,42	Ohm
2. „	S.-I. =	$39 \cdot 10^{-4}$	„	„ =	5,6	„
3. „	S.-I. =	$46 \cdot 10^{-4}$	„	„ =	6,3	„
4. „	S.-I. =	0,31	„	„ =	210	„

Die Selbstinduktionen wurden durch Vergleich mit Selbstinduktionsnormalen mittels der Brückenmethode bestimmt. Die gemessenen Widerstände gelten für Gleichstrom.

Selbstinduktionsspule 1 bestand aus wenigen Windungen eines blanken Kupferdrahtes, so daß durch Einschalten einer verschiedenen Anzahl Windungen die Selbstinduktion variiert werden konnte. Spule 4 ist die sekundäre Spule eines Induktoriums ohne Eisenkern.

Schaltungsschema.



Figur 4.

5. Spektrographen.

Für den sichtbaren Teil des Spektrums stand mir ein Glasspektrograph, für den ultravioletten Teil ein Quarzspektrograph zur Verfügung.

Der Glasspektrograph ist ein mit zwei Flintglasprismen von ca. 60° brechendem Winkel ausgestattetes Spektrometer der Societé Genevoise, das an Stelle des Fernrohres eine Kamera trägt. Die Brennweite des achromatisierten Kollimatorobjektivs beträgt ca. 32 cm, der Linsendurchmesser 3,4 cm; die Brennweite des achromatisierten Kameraobjektivs ca. 38 cm bei einem Linsendurchmesser von 3,4 cm. Beide Prismen waren vor Lichtzutritt von außen durch Kartongehäuse geschützt.

Der Quarzspektrograph, gebaut von der Firma Schmidt & Hänsch, Berlin, ist ausgerüstet mit einem Cornuprisma. Die Dicke der Kollimatorlinse beträgt 2 mm, ihre Brennweite ca. 23,5 mm; die Dicke des Kameraobjektivs 3 mm, seine Brennweite ca. 24 cm. Zum Abblenden der Randstrahlen diente eine Blende mit einer Öffnung von 16 mm. Da das Bild des Spektrums nicht in eine Ebene fällt, wurde die Kassette daraufhin korrigiert, so daß nunmehr die Films eine Wölbung erhielten. Der Film wurde in der Kassette in die Bildfläche gepreßt. Mittels einer Mikrometerschraube konnte die Kassette in vertikaler Richtung bewegt werden, so daß auf demselben Film zwölf Aufnahmen Platz fanden.

Ich benutzte photographische Platten von Wratten & Wainwright, sowie Agfa-isorapid, Planfilms Agfaisorapid. Der Vorteil der günstigen Sensibilisierung für Rot bei den erstgenannten Platten wurde durch ihre geringere Empfindlichkeit im Violett stark beeinträchtigt. Aus diesem Grunde kamen meist Agfaplatten zur Verwendung.

Als Entwickler diente Glycin Hauff mit Pottasche und Natriumsulfit.

6. Ausmessung der Spektren.

Zum Ausmessen der Platten und Films verwendete ich ein von der Firma Töpfer & Sohn, Potsdam, gebautes Meßmikroskop mit einem Meßbereich von 8 cm. Der Mikrometerkopf der Schraube ist in 100 Teile geteilt und gestattet noch die Schätzung eines Zehntel. Eine volle Umdrehung der Schraube verschiebt die Meß-

platte um 0,5 mm. Es können somit Verschiebungen, resp. Abstände im Spektrum von $^1/_{2000}$ mm abgelesen werden.

Etwa 30 Linien des Eisenspektrums wurden als Normalen fixiert, hierauf das Spektrum durchgemessen und dann zwischen den Normalen auf die gewünschten Linien und Kanten interpoliert. Eine Korrektionsformel, worin der Umstand berücksichtigt wird, daß die Verbindungslinie zweier Normalpunkte ein Kurvenbogen und keine Gerade ist, wandte ich nicht an, da die Genauigkeit der Ablesung kleiner ist als dieses Korrektionsglied. Der Maßstab, nach dem ich die Interpolation ausführte, war so gewählt, daß 1 A.-E. einem Zentimeter entspricht.

Die Dispersionskurve für den Glasspektographen ergibt für:

λ 5615 — 5190	ca. 6,5 mm	1 mm = 65 A.-E.
5190 — 4840	ca. 6,5 „	1 „ = 54 A.-E.
4840 — 4510	ca. 8 „	1 „ = 41 A.-E.
4510 — 4390	ca. 3,8 „	1 „ = 32 A.-E.
4390 — 4125	ca. 10 „	1 „ = 27 A.-E.
4125 — 3910	ca. 11 „	1 „ = 20 A.-E.
3910 — 3750	ca. 20 „	1 „ = 8 A.-E.

Die Genauigkeit der Messung beträgt für den Glasspektrographen im Orange 2 A.-E., im Blau 0,2 A.-E., dabei aber scharfe Linien vorausgesetzt.

Für den Quarzspektrographen ergibt sich folgende Tabelle:

λ 4834 — 4509	ca. 2 mm	1 mm = 162 A.-E.
4509 — 4123	ca. 3 „	1 „ = 128 A.-E.
4123 — 3884	ca. 2,5 „	1 „ = 95 A.-E.
3884 — 3578	ca. 4 „	1 „ = 76 A.-E.
3578 — 3373	ca. 4 „	1 „ = 51 A.-E.
3373 — 3134	ca. 5,4 „	1 „ = 43 A.-E.
3134 — 2976	ca. 4 „	1 „ = 39 A.-E.
2976 — 2832	ca. 5 „	1 „ = 29 A.-E.
2832 — 2665	ca. 7 „	1 „ = 24 A.-E.
2665 — 2510	ca. 10 „	1 „ = 15 A.-E.

Die Genauigkeit der Messung wird hier im sichtbaren Teil des Spektrum sehr gering, im Ultraviolett beträgt sie je nach Wellenlänge und Linienschärfe 0,2 — 2 A.-E.

Untersuchungen.

Vergleicht man die Tabelle, in welcher die Spektren eingetragen sind (Fig. 5) mit den Dispersionskurven der Apparate, so erkennt man sofort eine Schwierigkeit der Untersuchung. Die Dispersion ist viel zu klein, als daß man die Struktur der Banden bestimmen oder genaue Wellenlängenmessungen ausführen könnte. Einzelne Gruppen bedecken sich zudem oder die Bandenköpfe sind unscharf, wie z. B. bei der dritten positiven Gruppe. Auf den Films kann man von 3800 an aufwärts nicht sicher bestimmen, ob Linien oder Bandenköpfe vorliegen. — Die einzelnen Messungen hatten deshalb nur den Zweck, die verschiedenen Banden mit den Deslandresschen Gruppen zu identifizieren. Dem Nachteil kleiner Dispersion steht nun aber die große Lichtstärke des Quarzspektrographen gegenüber. Dieselbe ist hier absolut notwendig, da oft einzelne, schwach leuchtende Punkte spektrographisch aufzunehmen sind. Will man die Intensitäten der Banden und Gruppen miteinander vergleichen, so ist von zwölf- bis zwanzigstündigen Expositionen abzusehen. Diese Dauerexpositionen verboten sich hauptsächlich aus praktischen Gründen. Da für die ultravioletten Gruppen okulare Beobachtung ausgeschlossen war, so mußten systematisch einige hundert Aufnahmen gemacht werden, die schon bei einer durchschnittlichen Exposition von 30 Minuten viel Zeit in Anspruch nahmen.

Die große Lichtstärke und kleine Dispersion haben zugleich den Vorteil, daß die einzelnen Banden sehr scharf hervortreten und so ihre Zugehörigkeit zu einer Gruppe schon ohne Messung erkannt wird. — Der größte Teil der Versuche wurde mit dem Induktorium ausgeführt, wobei folgendes Versuchsschema beobachtet wurde:

a) Variation des Gasdruckes.

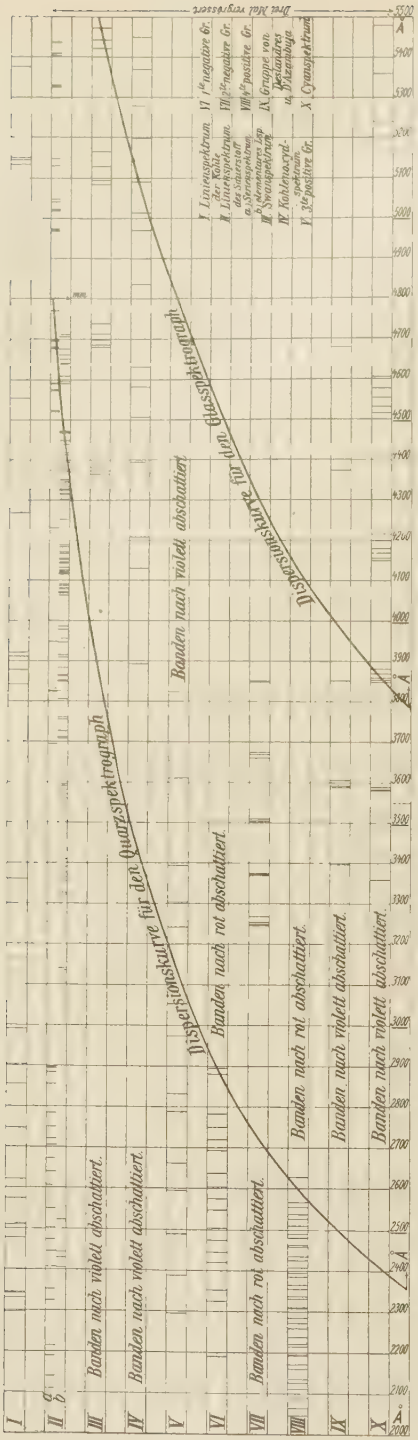
b) Wirkung eingeschalteter Kapazität und Selbstinduktion. Einfluß vorgeschalteter Funkenstrecken.

c) Strömungsmethode.

d) Versuche mit Einphasenwechselstrom.

e) Versuche mit der Influenzelektrisiermaschine.

Der Einfluß der Stromdichte ergab sich durch Variieren des Kapillarendurchmessers. Einfacher war jedoch der Vergleich der spektrographischen Aufnahmen vom Licht der Kapillare und des Glimmlichtbüschels vor derselben. Oft war in diesem Büschel die Stromdichte (und nur auf diese kommt es ja an, nicht auf die



Figur 5.

Stromstärke) zwanzig- bis dreißigmal kleiner als in der Kapillare.

Okulare Beobachtungen wurden besonders mit dem Glasspektrographen gemacht. Sie haben den Vorteil, daß sie einzelne Erscheinungen viel besser erkennen lassen als spektrographische Aufnahmen; denn bei längerer Exposition sind die Versuchsbedingungen nicht immer genau konstant zu halten und man sieht dann auf der Aufnahme mehrere Phasen aufgezeichnet.

Bemerkungen zu den Intensitätstabellen.

Dieselben zeigen, wie sich die Intensitäten mit Druck, Kapazität und Selbstinduktion ändern. Wegen den zum Teil ganz verschiedenen Versuchsbedingungen ist eine vergleichende Angabe sehr erschwert. Die größte Intensität wird auf jeder Aufnahme mit 5, die kleinste mit 1 bezeichnet. Jede Exposition betrug 30 Minuten.

Es bedeutet:

I = Intensität,
L = Selbstinduktion,
C = Kapazität,
p = Druck,
K = Kathode,
A = Anode.

Linienspektrum (C u. O).

Strömendes CO				Strömendes CO_2			
p	C	L	I	p	C	L	I
< 1 mm K	—	—	0	< 1 mm K	—	—	0
„ A	—	—	0	„ A	—	—	0
28 mm K	—	—	0	28 mm K	—	—	0
„ A	—	—	0	„ A	—	—	0
30 mm K	—	—	0	32 mm K	—	—	0
„ A	—	—	0	„ A	—	—	0
82 mm K	—	—	0	95 mm K	—	—	0
„ A	—	—	0	„ A	—	—	0
100 mm K	—	—	0	130 mm K	—	—	0
„ A	—	—	0	„ A	—	—	0
250 mm K	—	—	0	222 mm K	—	—	0
„ A	—	—	0	„ A	—	—	0
27 mm	—	—	0	27 mm	—	—	0
„	1 Platte	—	1	„	2 Platten	—	0
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	1	„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0	„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	1
„	2 Platten	—	2	„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	1				
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	1				
„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0				
1—2 mm	„	—	0	1—2 mm	11 Platten	—	5
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	0	„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	3
„	8 Platten	—	0	„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	1
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	0	„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0				
60 mm	1 Platte	—	1				
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0				
27 mm	4 Platten	—	4	27 mm	4 Platten	—	3
„	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	2	„	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	2
„	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ „	0	„	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0	„	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0

Swanspektrum.

< 1 mm K	—	—	0	< 1 mm K	—	—	0
„ A	—	—	0	„ A	—	—	0
28 mm K	—	—	1	28 mm K	—	—	0
„ A	—	—	1	„ A	—	—	0
30 mm K	—	—	2	32 mm K	—	—	0
„ A	—	—	0	„ A	—	—	0
82 mm K	—	—	2	95 mm K	—	—	0
„ A	—	—	3	„ A	—	—	0
100 mm K	—	—	3	135 mm K	—	—	0
„ A	—	—	1	„ A	—	—	0
250 mm K	—	—	1	222 mm K	—	—	0
„ A	—	—	1	„ A	—	—	0
27 mm	—	—	5	27 mm	—	—	0
„	1 Platte	—	5	„	2 Platten	—	1

Swanspektrum (Fortsetzung).

Strömendes CO				Spannendes CO_2			
p	C	L	I	p	C	L	I
< 27 mm	1 Platte	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	5	< 27 mm	2 Platten	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	1
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	5	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	3
,,	2 Platten	—	5	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	4
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	5				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	5				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	5				
1—2 mm	,,	—	5	1—2 mm	11 Platten	—	2
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	5	,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	3
,,	8 Platten	—	3	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	2
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	5	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	5
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	3				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	3				
60 mm	1 Platte	—	2				
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	2				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	3				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	4				
27 mm	4 Platten	—	1	27 mm	4 Platten	—	1
,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry	2
,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	2	,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	3
,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	2	,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	3

Kohlenoxydspektrum.

> 1 mm K	—	—	5	< 1 mm K	—	—	4
,, A	—	—	5	,, A	—	—	1
28 mm K	—	—	5	28 mm K	—	—	3
,, A	—	—	4	,, A	—	—	1
30 mm K	—	—	5	32 mm K	—		1
,, A	—	—	5	,, A	—		0
82 mm K	—	—	5	95 mm K	—	—	1
,, A	—	—	3	,, A	—	—	0
100 mm K	—	—	5	135 mm K	—		1
,, A	—	—	1	,, A	—	—	0
250 mm K	—	—	2	222 mm K	—	—	1
,, A	—	—	0	,, A	—	—	0
27 mm	—	—	4	27 mm	—	—	3
,,	1 Platte	—	0	,,	2 Platten	—	0
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	2 Platten	—	1	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	1				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	2				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
1—2 mm	,,	—	5	1—2 mm	11 Platten	—	0
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	5	,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	8 Platten	—	1	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	2				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	2				
60 mm	1 Platte	—	0				
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				

Kohlenoxydspektrum (Fortsetzung).

Strömendes CO				Strömendes CO_2			
p	C	L	I	p	C	L	I
< 27 mm	4 Platten	—	0	< 27 mm	4 Platten	—	0
,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	Funken-	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0

Dritte positive Gruppe.

< 1 mm K	—	—	3	< 1 mm K	—	—	1
,, A	—	—	3	,, A	—	—	2
28 mm K	—	—	3	28 mm K	—	—	1
,, A	—	—	4	,, A	—	—	1
30 mm K	—	—	4	32 mm K	—	—	0
,, A	—	—	5	,, A	—	—	0
82 mm K	—	—	3	95 mm K	—	—	1
,, A	—	—	5	,, A	—	—	1
100 mm K	—	—	2	130 mm K	—	—	1
,, A	—	—	2	,, A	—	—	1
250 mm K	—	—	1	222 mm K	—	—	1
,, A	—	—	1	,, A	—	—	1
27 mm	—	—	3	27 mm	—	—	0
,,	1 Platte	—	2	,,	2 Platten	—	1
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	2	,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	1
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	2 Platten	—	1	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
1—2 mm	,,	—	3	1—2 mm	11 Platten	—	1
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	3	,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	8 Platten	—	1	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	1				
60 mm	1 Platte	—	0				
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
27 mm	4 Platten	—	0	27 mm	4 Platten	—	1
,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	1
,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	1	,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	2
,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	4	,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	4

Vierte positive Gruppe.

< 1 mm K	—	—	2	< 1 mm K	—	—	0
,, A	—	—	3	,, A	—	—	0
28 mm K	—	—	2	28 mm K	—	—	0
,, A	—	—	2	,, A	—	—	0
30 mm K	—	—	3	32 mm K	—	—	0
,, A	—	—	4	,, A	—	—	0
82 mm K	—	—	2	95 mm K	—	—	0
,, A	—	—	2	,, A	—	—	0

Vierte positive Gruppe (Fortsetzung).

Strömendes CO				Strömendes CO_2			
p	C	L	I	p	C	L	I
< 100 mm K	—	—	2	< 130 mm K	—	—	0
„ A	—	—	1	„ A	—	—	0
250 mm K	—	—	0	222 mm K	—	—	0
„ A	—	—	0	„ A	—	—	2
27 mm	—	—	1	27 mm	—	—	0
„	1 Platte	—	0	„	2 Platten	—	0
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0	„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	2 Platten	—	0	„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0				
1—2 mm	„	—	1	1—2 mm	11 Platten	—	0
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	1	„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	8 Platten	—	0	„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	0	„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0				
60 mm	1 Platte	—	0				
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0				
27 mm	4 Platten	—	0	27 mm	4 Platten	—	2
„	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0	„	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	2
„	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ „	2	„	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$ „	4
„	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	4	„	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	5

Erste negative Gruppe.

< 1 mm K	—	—	2	< 1 mm K	—	—	
„ A	—	—	1	„ A	—	—	
28 mm K	—	—	4	28 mm K	—	—	—
„ A	—	—	0	„ A	—	—	—
30 mm K	—	—	4	32 mm K	—	—	—
„ A	—	—	0	„ A	—	—	—
82 mm K	—	—	3	95 mm K	—	—	—
„ A	—	—	0	„ A	—	—	—
100 mm K	—	—	2	130 mm K	—	—	—
„ A	—	—	0	„ A	—	—	—
250 mm K	—	—	0	222 mm K	—	—	—
„ A	—	—	0	„ A	—	—	—
27 mm	—	—	2	27 mm	—	—	0
„	1 Platte	—	0	„	2 Platten	—	0
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0	„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	2 Platten	—	0	„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ „	0				
„	„	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „	0				
1—2 mm	„	—	1	1—2 mm	11 Platten	—	0
„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	1	„	„	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ „	0

Erste negative Gruppe (Fortsetzung).

Strömendes CO				Strömendes CO_2			
p	C	L	I	p	C	L	I
< 1—2 mm	8 Platten	—	0	< 1—2 mm	11 Platten	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
60 mm	1 Platte	—	0				
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
27 mm	4 Platten	—	0	27 mm	4 Platten	—	0
,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0

Zweite negative Gruppe.

< 1 mm K	—	—	0	< 1 mm K	—	—	5
,, A	—	—	0	,, A	—	—	5
28 mm K	—	—	0	28 mm K	—	—	5
,, A	—	—	0	,, A	—	—	0
30 mm K	—	—	0	32 mm K	—	—	4
,, A	—	—	0	,, A	—	—	0
82 mm K	—	—	0	95 mm K	—	—	5
,, A	—	—	0	,, A	—	—	0
100 mm K	—	—	0	135 mm K	—	—	5
,, A	—	—	0	,, A	—	—	0
222 mm K	—	—	0	222 mm K	—	—	4
,, A	—	—	0	,, A	—	—	0
27 mm	—	—	0	27 mm	—	—	4
,,	1 Platte	—	0	,,	2 Platten	—	0
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0	,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Henry	0
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	2 Platten	—	0	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
1—2 mm	,,	—	0	1—2 mm	11 Platten	—	3
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	3
,,	8 Platten	—	0	,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	3
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	3
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
60 mm	1 Platte	—	0				
,,	,,	$0{,}4 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0				
,,	,,	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0				
27 mm	4 Platten	—	0	27 mm	4 Platten	—	0
,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	+ 1 mm	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	Funken-	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$,,	0
,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0	,,	strecke	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$,,	0

Einfluß des Druckes.

Eine Variation des Druckes zeigt bei Entladungen in CO und CO_2 zweierlei: Änderung der Dissoziation und der Entladungsart. Allgemein werden für CO und CO_2 folgende Dissoziationsgleichungen angenommen:

(1) $$2\,CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$$

(2) $$2\,CO \rightleftarrows C + CO_2$$

Nach (1) ist die Dissoziation vom Druck abhängig; doch kommt wohl diese Wirkung des Druckes nicht in Betracht gegen die durch ihn bedingte Änderung der Stromcharakteristik. Bei höherem Druck nimmt nämlich der Querschnitt des positiven Glimmlichtes rasch ab; dadurch wird aber die Stromdichte und somit die Temperatur des Gases bedeutend erhöht. Da über die Temperaturverhältnisse, sowie über den Querschnitt der Lichtsäule in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck wenig experimentelle Daten bekannt sind, so wäre es müssig, hierüber Spekulationen anzustellen.

Ich beschreibe kurz die Erscheinungen in Röhre III, wenn CO, resp. CO_2 hindurchströmt und sie mit dem Induktorium betrieben wird. — Bei niederem Druck ist die ganze Röhre erfüllt vom hellblauen, positiven Glimmlicht. Beide Elektroden haben gleiches Aussehen, da sowohl Öffnungs- wie Schließungsstrom hindurchgehen. Steigert man nun den Druck, so wird die eine Elektrode nur noch Anode, die andere Kathode. Die Kohlenoxydkathode ist umgeben vom hellblauen negativen Glimmlicht, das Kathodenlicht des CO_2 hingegen ist dunkelblau bis violett. An beiden Elektroden zeigen sich weiße leuchtende Punkte, die beständig ihre Stellung wechseln. Sie sind besonders leicht zu beobachten, wenn die Elektroden stark genähert sind, also in Röhre II. Es sind zwei Arten vorhanden: Größere Punkte an der Anode von ca. $^1/_5$ mm Durchmesser, kleinere an der Kathode. Bei höherem Druck verschwinden mit dem negativen Glimmlicht auch die kleinen Punkte, die größeren bleiben, konzentrieren sich aber um das Ende der Elektrode.

Mit steigendem Gasdruck ändert sich aber auch die Farbe des positiven Glimmlichtes in der Kapillare. Sie leuchtet bei niederem Druck weiß, wird mit steigendem Druck grünlich und bei ca. 250 mm, rot bis rot-violett. Während so das Kapillarlicht die Farbe wechselt zeigt das Lichtbündel von der Kapillare bis zur Elektrode immer gleiche, hellgrüne Farbe. — Die Beobachtung ergibt, daß unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Leuchtintensität bei strömendem

CO viel größer ist als bei strömendem CO_2. Läßt man aber die Gase nicht strömen, so ist schon nach wenigen Sekunden, während denen die Entladung hindurchgeht, kein Unterschied mehr wahrzunehmen.

Die Beobachtung der Spektren läßt folgende Änderungen erkennen:

Strömt CO durch die Entladeröhre, so zeigt der vor der Kapillare aufgestellte Glasspektrograph bei einem Druck bis 10 mm das reine Kohlenoxydspektrum; steigert man den Druck, so erscheint das Swanspektrum und bei ca. 30 mm sind beide gleich intensiv. Bei noch höherem Gasdruck wird die Intensität des Kohlenoxydspektrums geringer, diejenige des Swanspektrums nimmt zu und bei ca. 140 mm ist nur noch das letztere zu sehen.

Eine ähnliche Intensitätsänderung zeigt das Kapillarlicht des strömenden CO_2. Doch erhält man hier das reine Kohlenoxydspektrum noch bei 30 mm und erst bei höherem Druck erscheint das Swanspektrum.

Außer den beschriebenen Spektren emittiert das Kapillarlicht die dritte und vierte positive Gruppe. Beide verhalten sich ähnlich und erscheinen auch bei hohem Druck fast unverändert. Bei der vierten positiven Gruppe ist bemerkenswert, daß der Intensitätsabfall innerhalb einer Bande stärker ist bei niederem als bei höherem Druck.

Ganz ähnlich wie beim Kapillarlicht liegen die Verhältnisse bei den Spektren des positiven und negativen Elektrodenlichtes. Die Stromdichte ist aber hier bedeutend kleiner und deshalb die Intensität im Spektrum gegen Rot hin verschoben, indem die ultravioletten Gruppen relativ sehr schwach erscheinen. Mit steigendem Druck ändert sich die Größe der Glimmschicht in bekannter Weise und es nimmt deshalb die gesamte Lichtintensität ab. Das Kohlenoxydspektrum erscheint bis zu Atmosphärendruck; beim strömenden CO_2 hängt aber seine Intensität von derjenigen der zweiten negativen Gruppe ab und von 30 mm an ist es nur noch im negativen Glimmlicht wahrzunehmen. Allgemein ist seine Intensität größer bei Kathoden- als bei Anodenaufnahmen; doch hat dies wohl den Grund nur in der größeren Ausdehnung des Kathodenlichtes.

Bei strömendem CO_2 ergibt das Kathodenlicht hauptsächlich die zweite negative Gruppe, die bei jedem Druck (0—760 mm) intensiv und scharf ist. Natürlich nimmt die relative Intensität mit steigendem Druck ab, da auch das negative Glimmlicht an Ausdehnung abnimmt. Über die Abhängigkeit der übrigen Gruppen (erste negative,

dritte und vierte positive) vom Druck läßt sich aus den Elektrodenaufnahmen nichts aussagen, da ihre Intensität zu gering ist und die erste negative uud vierte positive Gruppe häufig gar nicht erscheinen. Doch sind sie bei jedem Druck bis 760 mm nachgewiesen, die erste negative Gruppe aber nur an der Kathode.

Einfluß von Kapazität und Selbstinduktion. Funkenstrecken.

Seit den wichtigen Untersuchungen von Hemsalech,[24]) Schuster,[25]) Berndt,[26]) Schenk,[27]) Néculcéae,[28]) King[29]) kennt man den Einfluß der Kapazität und Selbstinduktion auf die Spektren des elektrischen Funkens, d. h. auf die Funkenlinienspektren. Unter Umständen verschwinden einige Linien, andere werden stärker. Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung sucht Hemsalech in einer Änderung der Temperatur des leuchtenden Körpers, Kayser dagegen glaubt an eine spezifische Wirkung der elektrischen Schwingungen.

Die Bandenspektren sind im allgemeinen viel weniger variabe- als die Linienspektren und es sind auch wenig diesbezügliche Erscheinungen bekannt.

Schaltet man Kapazität in den Schließungskreis der Entladeröhre, so bewirkt dieselbe, daß größere Energiemengen auf die Gasmoleküle einwirken und es ist deshalb eine weitgehende Dissoziation zu erwarten. Dem entspricht auch, daß allgemein die Bandenspektren unter dem Einfluß von Kapazität von den Linienspektren verdrängt werden.

In den Kohlenoxyd- und Kohlendioxydröhren sieht man folgendes:

Wird bei niederem Gasdruck Kapazität in den Schließungskreis eingeschaltet, so verschwindet die Glimmlichthülle um die Elektroden Von den Enden desselben erstreckt sich eine hellgrüne Lichtgarbe in die Kapillare. Die Farbe des Kapillarlichtes ist zuerst weiß, bei größerer Kapazität hellgrün, rötlich-violett und zuletzt rot, während das Licht vor der Kapillare die hellgrüne Farbe behält. Eine Analyse des Kapillarlichtes zeigt das allmähliche Verschwinden des Kohlenoxydspektrums, während das Swanspektrum in gleichem Maße an Intensität gewinnt und schließlich erscheint das Linienspektrum der Kohle und des Sauerstoffs. Die Erscheinung wiederholt sich bei jedem Gasdruck; aber es ist leicht verständlich, daß weniger Kapazität erforderlich ist, um das Linienspektrum zu erhalten, wenn man die Versuche bei höherem Gasdruck ausführt.

Die dritte und vierte positive Gruppe erscheinen im Kapillarlicht mit großer Intensität. Je mehr Kapazität im Schließungskreis sich findet, um so geringer wird der Intensitätsabfall innerhalb der einzelnen Banden und zugleich nehmen sie an Ausdehnung zu. Im Momente, da im sichtbaren Teil das Kohlenoxyd- und Swanspektrum dem Linienspektrum gewichen sind, sieht man im ultravioletten Gebiet fast nur noch einen kontinuierlichen Hintergrund.

Im Elektrodenlicht liegen die Verhältnisse anders. Mit einer Platte Kapazität verschwindet schon bei niederem Druck das Kohlenoxydspektrum und die erste negative Gruppe, während die Köpfe der dritten positiven Gruppe erhalten bleiben, wenn an die Stelle der ersteren das Linienspektrum getreten ist.

Die folgende Figur 6 gibt die Intensitätskurven des Kohlenoxyd- und Swanspektrums, sowie des Linienspektrums der Kohle und des Sauerstoffs für verschiedene Kapazitäten, und zwar

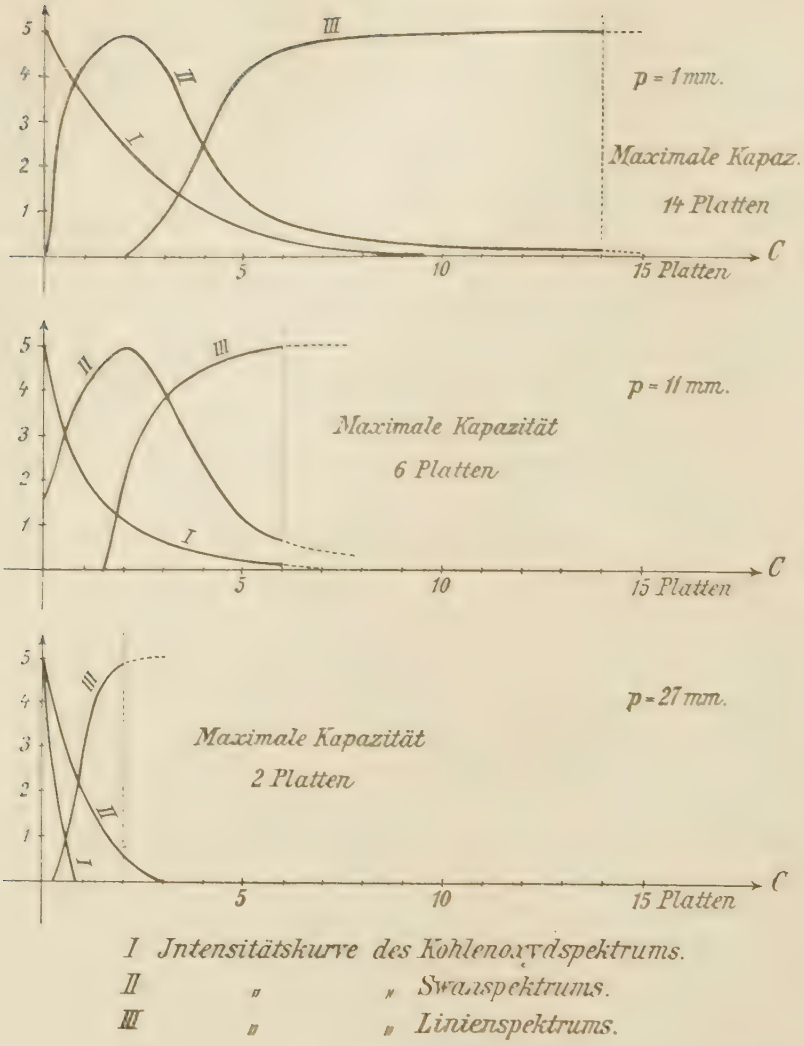
1) bei einem Druck von 1 mm
2) „ „ „ „ 11 „
3) „ „ „ „ 27 „

Als maximale Kapazität wird diejenige bezeichnet, bei deren Vergrößerung keine Entladungen mehr in der Geißlerröhre stattfinden.

Die gezeichneten Kurven wurden aus okularen Beobachtungen mit Glasspektrograph und Röhre III gewonnen. Im Induktor, dessen Entladungen durch strömendes CO_2 gingen, betrug die primäre Stromstärke 2 Ampère. Es lassen sich die einzelnen Kurven durch Vergleich mit photographischen Aufnahmen verifizieren. Natürlich machen dieselben keinen Anspruch auf große Genauigkeit, sie sollen nur den ungefähren Verlauf der Intensitäten skizzieren.

Durch Variation der Stromstärke werden die Intensitätskurven nach rechts oder links verschoben.

Im Anschluß an die Kapazität mag nun auch gleich die *Wirkung eingeschalteter Funkenstrecken* besprochen werden. Sie können auf verschiedene Art die Entladung beeinflussen. Einerseits wirken sie wie ein Ventil, das nur Entladungen von bestimmter Spannung hindurchläßt, andererseits aber sind sie Erreger elektrischer Schwingungen oder dämpfen schon bestehende.[30]) Die Wirkung der hintereinander in den Schließungskreis eingeschalteten Funkenstrecken hing davon ab, ob Kapazität eingeschaltet war oder nicht. War dies nicht der Fall, so schwächte der Funken die Lichtintensität in der ganzen Röhre, die Spektren aber zeigten keine Änderung. Zu-



Figur 6.

gleich wurde die Elektrodenspannung erhöht und die grün fluoreszierenden Kathodenstrahlen erschienen schon bei relativ hohem Gasdruck, in einem Falle sogar bei 30 mm.

Wesentlich verschieden war die Wirkung der Funkenstrecke bei eingeschalteter Kapazität. Sie beeinflußt dann die Spektren wie Kapazität selbst. Zur Illustration seien einige Zahlen notiert. Es zeigen die einzelnen Spektren (Kapillarlicht) bei 10 mm Druck folgende Intensitäten:

	Kapazität	CO-Sp.	Swansp.	Liniensp.
1.	1 Platte	3	4	1
2.	2 Platten	2	4	1
3.	3 „	1	3	3
4.	4 „	0	2	4
5.	5 „	0	1	5
6.	6 „	0	0	5
7.	7 „	0	0	5
8.	1 Platte + Funkenstrecke			
a)	1 „ + 1 mm Funkenstrecke	2	4	1
b)	1 „ + $1^1/_2$ „ „	1	3	3
c)	1 „ + 2 „ „	0	1	4
d)	1 „ + 10 „ „	0	0	5

Es entsprechen also einander in der Wirkung:

2 Platten und 1 Platte + 1 mm Funkenstrecke
3 „ „ 1 „ + $1^1/_2$ „ „
4 „ „ 1 „ + 2 „ „
6 „ „ 1 „ + 10 „ „

Bei anderem Gasdruck ist das Verhältnis ein anderes; z. B. bei 27 mm entsprechen einander:

4 Platten und 1 Platte + 6 mm Funkenstrecke.

Der Funke schwächt dabei die Lichtintensität nur wenig.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl eingeschaltete Kapazität, sowie Funkenstrecken keine typischen Veränderungen im Spektrum verursachen. Die Änderung ist analog derjenigen, wie wir sie durch Entladungen bei höherem Druck oder größere Stromdichte erreichen.

Betrachten wir nun die Geißlerröhre, durch welche so starke kondensierte Entladungen des Induktoriums hindurchgehen, daß die Kapillare rötlich beleuchtet und wir im Spektrum also nur noch das Linienspektrum sehen. Bei allmählichem Einschalten von Selbstinduktion wird die Kapillare hellgrün, dann intensiv grün und schließlich weiß. Im Spektroskop bemerkt man das Verschwinden des Linienspektrums und bei genügender Selbstinduktion erscheint wieder das Kohlenoxydspektrum. Die Selbstinduktion wirkt also, wie bekannt, der Kapazität entgegen. Sie bewirkt aber zugleich eine charakteristische Änderung. Sowohl das Swanspektrum, sowie die nun erscheinenden Cyanbanden nehmen an Ausdehnung und Intensität bedeutend zu und ihre besonders große Intensität im Grün

verursacht die grüne Farbe des Kapillarlichtes. Über die Wirkung auf die einzelnen Spektren vgl. Beschreibung der einzelnen Spektren.

Strömungsmethode.

Die Strömungsmethode hatte vorerst den Zweck, möglichst reine Gasspektren zu erhalten. Viele Gase ändern aber unter dem Einfluß der elektrischen Entladung ihre chemische Zusammensetzung oder es entstehen neue Verbindungen. Dies will man durch das Strömen der Gase verhindern und nimmt dabei an, daß die Gasmoleküle um so weniger verändert werden, je weniger Entladungen sie ausgesetzt sind, je schneller also das Gas fließt.

Bei CO und CO_2 sieht man, wenn elektrische Entladungen längere Zeit darauf eingewirkt haben, nur geringe spektrale Unterschiede. Strömendes CO_2 zeigt jedoch nur geringe Lichtintensität, das Licht der Kapillare ist nicht weiß wie bei CO, sondern hellgrün. An der Kathode sieht man das violette, negative Glimmlicht des strömenden CO_2, während dasjenige von CO hellblau ist.

Bei den Versuchen war die Entladeröhre mit einer Gaedepumpe und diese mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte mit den Glashähnen zwischen Entladeröhre und Pumpe, bzw. zwischen Trockengefäß und Entladeröhre leicht reguliert werden, und zwar bei jedem Gasdruck. Um Verunreinigungen, welche die Phosphorpentoxydröhre bei niederem Druck immer abgibt, zu vermeiden, stand dieselbe immer unter hohem Druck. Die Durchströmungsgeschwindigkeit der Gase ergab sich aus der Anzahl Blasen pro Sekunde, die in die Waschflasche flossen. Ihre durchschnittliche Größe betrug 0,19 ccm. Je nach dem Gasdruck und der Durchströmungsgeschwindigkeit variierte nun die Farbe des negativen Glimmlichtes zwischen Hellblau und Violett.

Über spektrale Unterschiede siehe die zweite negative Gruppe.

Beschreibung der einzelnen Spektren.

Über Einzelheiten vgl. die Literaturangabe.

Die Angaben beziehen sich, wenn nicht anders notiert, auf strömende Gase.

1. Das Kohlenoxydspektrum.

Die in Linien aufgelösten Banden der zweiten positiven Gruppe bestehen aus zwei Serien. Bande 3893 wurde bisher nur von Deslandres beobachtet. Es wurden auf den Platten und Films folgende Banden identifiziert.

	In CO	Intensität	In CO_2	Intensität
Kapillaraufnahme $p = 30$ mm	5607	1	5607	3
	5197	1	5197	2
	4697	3	4697	3
	4509	3	4509	3
	4394	2	4394	2
	4131	2	4131	1
Kathodenlicht $p = 30$ mm	5607	3	5607	2
	5197	2	5197	1
	4697	3	4697	2
	4509	3	4509	2
	4394	1	4394	?
	4131	3	4131	?

Die Intensitätsverteilung im Kohlenoxydspektrum ist verschieden im Kapillar- und Kathodenlicht, verschieden bei CO und CO_2. — Strömendes CO_2 ergibt im Kapillarlicht relativ intensivere Banden im Grün. Besonders aber zeigt das Spektrum des negativen Glimmlichtes bei CO und CO_2 verschiedene Intensität. Fließt CO_2 genügend schnell (etwa 3 Blasen in 1 Sekunde), so verschwindet im negativen Glimmlicht das Kohlenoxydspektrum vollständig. Variation des Druckes, der Kapazität und Selbstinduktion verursachen keine bemerkbare Intensitätsverschiebung im Spektrum. Auch der Intensitätsabfall innerhalb der einzelnen Banden bleibt gleich.

2. Das Linienspektrum.

Bei höherem Druck oder durch Einschalten von Kapazität erhält man das Linienspektrum der Kohle und des Sauerstoffes (elementares Linienspektrum). Gemessene Linien sind:

	in CO	Intensität	in CO_2	Intensität	in CO_2	Intensität
$p = 1-2$ mm $C = 11$ Platt. Kapillarlicht (gleiche Versuchsbedingungen bei CO u. CO_2)			3919,7 (*C*)	3	4152	3
	4267 (*C*)	5	3973	3	4185	2
			4069	3	4190	2
			4070	3	4267 (*C*)	5
			4076	4	4317	2
			4085	1	4320	2
			4098	1	4350	2
			4105	1	4415	3
			4118	4	4417	2
			4121	1	4591	2
			4133	2	4596	2

In CO_2 erscheinen also sehr viele O-Linien. Der gleiche auffallende Unterschied zeigt sich bei Kathodenlichtaufnahmen mit dem Quarzspektrographen. Unter gleichen Versuchsbedingungen treten im negativen Glimmlicht des CO_2 eine größere Anzahl Linien auf als in demjenigen des CO. Zum Vergleiche diene die folgende Tabelle:

	in CO_2	Intensität	in CO	Intensität
	2296 (*C*)	4	2296	
	2318	2		
	2478,3	2		
	2522,3	3		
$p = 1—2$ mm	2632 (*C*)	2		
$C = 11$ Platten	2836,9/37,2 (*C*)	5	2836/37	5
Kathodenlicht	3139	3		
	3135	2		
	3713	2		
	3946	2		
	4267 (*C*)	3	4267	2

Kapazität und Selbstinduktion wirken nicht in gleicher Weise auf das Linienspektrum von CO und CO_2. Unter gleichen Versuchsbedingungen erscheint es intensiver im Kathodenlicht des CO_2. Die Ursache kann in der geringen Verunreinigung des Kohlenoxyds liegen, die meist das Cyanspektrum erzeugt. Es ließe sich denken, daß die Träger des Cyanspektrums bei der Temperatur des Linienspektrums die Emission übernehmen und so das letztere zurückdrängen. — Reines CO und CO_2 besitzen verschiedene Dissoziation und auch darin läßt sich die Ursache des ungleichen Verhaltens vermuten. Die Komponenten sind zwar die gleichen, aber das Mengenverhältnis ist verschieden.

(1) $$2CO_2 \rightleftarrows O_2 + 2CO$$

$$CO_2 + C$$

(2) $$2CO \rightleftarrows C + CO_2$$

$$CO + O$$

Diese Erklärung setzt voraus, daß wirklich die chemisch dissoziierten Bestandteile emittieren. Ist dies der Fall, so läßt sich erwarten, daß durch Variation des chemischen Gleichgewichtes mittels Vergrößern einer Komponente die Intensität in den Spektren eine

Änderung erleidet. Solche Versuche wurden gemacht, indem den emittierenden Gasen Sauerstoff beigemischt wurde. Das Resultat war aber ein negatives.

3. Das Swanspektrum.

Folgende Banden wurden gemessen:

	in CO	Intensität	in CO_2	Intensität
$p = 27$ mm 2 Platten Kapazität	5635	4	5635	1
	5165	2	5165	1
	4737,2	4	4737,2	2
	4388,9	1	4388,9	0
$p = 27$ mm 2 Platten Kapazität + $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry	5635	5	5635	2
	5165	3	5165	1
	4737,2	5	4737,2	2
	4388,9	1	4388,9	1

Die Banden des Swanspektrums verhalten sich gleich wie diejenigen des Cyans. Durch eingeschaltete Selbstinduktion gewinnen sie an Ausdehnung und Intensität.

4. Die dritte positive Gruppe.

Die dritte positive Gruppe liegt zwischen λ 3825 und 2295. Bis zu 2800 hinunter ist ihre Intensität sehr groß und die einzelnen Banden sind oft nicht getrennt. Ihre Struktur wurde von Wolter[31]) bestimmt; sie ist sehr kompliziert, einige Banden besitzen bis sechs Maxima.

Folgende Banden wurden nachgewiesen:

in CO	Intensität Kathodenlicht	in CO_2	Intensität Kathodenlicht	Intensität Kapillarlicht
3825	0	3825	0	1
3698,7	1	3698,7	1	1
3612,7	1	3612,7	1	1
3494,7	2	3494,7	2	2
3418,4	1	3418,4	1	2
3305,3	3	3305,3	3	3
3241,8	1	3241,8	1	3
3034,6	4	3034,6	4	3
3079,9	1	3079,9	1	2
2976,3	4	2976,3	4	4
2834,0	4	2834,0	4	4
2792,7	1	2792,7	1	2
2711,3	1	2711,3	1	2
2665,1	1	2665,1	3	4
2597,1	1	2597,1	1	1
2489,9	1	2489,9	0	1
2359,3	0	2359,3	0	1

Die von Deslandres noch gemessene Bande 2295 fehlt.

Deslandres betrachtet die dritte positive Gruppe als Fortsetzung des Kohlenoxydspektrums. Haben die beiden Gruppen gleichen Ursprung, so müßten sie sich gegen Variation des Druckes, der Kapazität und der Selbstinduktion ähnlich verhalten. Dies ist nun zum Teil der Fall, denn auch die Intensität der dritten positiven Gruppe wird im negativen Glimmlicht des Kohlendioxyds geschwächt. Hingegen erscheint sie noch, wenn die Kohlenoxydbanden durch Kapazität vollständig zerstört sind; auch ändert eingeschaltetete Selbstinduktion den Intensitätsabfall in ihren Banden, nicht aber in denjenigen der Kohlenoxydgruppe.

Vielleicht ist jedoch diese Änderung des Intensitätabfalles nur scheinbar, verursacht durch den starken kontinuierlichen Hintergrund.

Durch genügend eingeschaltete Kapazität wird die dritte positive Gruppe zum Verschwinden gebracht und an ihre Stelle treten einige Kohlelinien und ein kontinuierlicher Hintergrund. Betrachtet man diese Änderung mit zunehmender Kapazität, so erkennt man, daß nicht alle Banden gleichmäßig an Intensität abnehmen. Mit Selbstinduktion im Stromkreis erscheinen nach und nach die Banden wieder, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

(Eingeschaltete Kapazität: 4 Platten + 1 mm Funkenstrecke)

Aufnahme:	Intensität:	Selbstinduktion:
a)	1	0
b)	1	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$ Henry
c)	2	$0{,}16 \cdot 10^{-4}$ „
d)	4	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$ „

Die eingeschaltete Spule des Induktoriums ($^1/_3$ Henry) bringt den kontinuierlichen Hintergrund vollständig zum Verschwinden.

Druckvariationen ergeben gleichmäßige Intensitätsänderungen in der ganzen dritten positiven Gruppe. Sie erscheint bei jedem Druck von 1 mm bis 1 Atmosphäre, im positiven und negativen Glimmgewicht, in CO und CO_2.

5. Die zweite negative Gruppe.

Diese Gruppe erscheint nur im Kathodenlicht des CO_2 und man kann ihre Intensität durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit

des Gases ändern, zugleich mit derjenigen der Kohlenoxydbanden. Strömt CO_2 schnell, so sieht man im violetten Kathodenlicht nur die zweite negative Gruppe, an Stelle der Kohlenoxydbanden tritt ein kontinuierlicher Hintergrund. Im nichtströmenden CO_2 erscheint im negativen, hellblauen Glimmlicht intensiv das Kohlenoxydspektrum und nur schwach die zweite negative Gruppe. Es findet also unter dem Einfluß der elektrischen Entladung im Gase eine Veränderung statt, die man entweder im Spektroskop oder direkt an der Farbe des Kathodenlichtes beobachten kann. Die Zeit hierfür hängt vom Gasdruck ab. Sie betrug für einen Druck von

2—3 mm ca. 10 Sek.
25—30 mm ca. 25—30 Sek.
> 30 mm bis 3 Min.

Die Zeit wurde folgendermaßen bestimmt:

Durch die Entladeröhre strömte schnell (ca. 2 Blasen in 1 Sek.) Kohlendioxydgas. Das negative Glimmlicht war dann violett, im Spektrographen das Kohlenoxydspektrum verschwunden. Nun wurde die Strömung unterbrochen und von diesem Moment an änderte sich langsam die Farbe des Kathodenlichts; im Spektroskop erschien nach und nach das Kohlenoxydspektrum. Diese Zeit vom Unterbrechen der Gasströmung bis zur Herstellung des chemischen und optischen Gleichgewichts wurde mit dem Chronometer gemessen. Natürlich sind diese Angaben nur ungenau, da der Endpunkt des Prozesses nur roh geschätzt werden kann.

Außer vom Druck hängt die Zerfallszeit hauptsächlich von der Gegenwart von Wasserdampf ab und zwar wird die Zersetzung des CO_2 dadurch verzögert.

Läßt man das Gas zuerst die Kapillare und dann erst die Kathode passieren, so wird die Zerfallszeit verkleinert. Dies deutet darauf hin, daß das Gebilde, welches die zweite negative Gruppe erzeugt, schon im positiven Glimmlicht zersetzt wird. Da aber diese Gruppe im Kapillarlicht (positives Glimmlicht) nie nachgewiesen werden konnte, so darf man daraus schließen, daß sie nicht von den zerfallenden Molekülen oder Atomen emittiert wird.

Das Spektrum erscheint bei jedem untersuchten Druck (0—760 mm). Will man es bei 1—2 mm intensiv erhalten, so muß man nach dem Gesagten das Kohlendioxyd schnell strömen lassen.

Die spektrographisch erhaltenen Banden sind:

λ	Intensität	λ	Intensität
3852	3	3377	4
3849		3375	
3675	4	3372	
3671			
3663		3270	3
3511	4	3254	
3506		3251	
3502		3249	

Eine weitere, von Deslandres nicht gemessene Bande, wurde gefunden bei λ 3159,9 und 3153,2, ist aber meist von den Wasserdampfbanden überlagert.

Es scheint, daß oberhalb 384 noch neue, von Deslandres nicht gemessene Banden liegen. Sie erscheinen nur, wenn CO_2 schnell strömt. Leider sind sie in einem Gebiet, wo die Dispersion des Quarzspektrographen klein ist und im Glasspektrographen können sie wegen ihrer geringen Intensität nicht erhalten werden. Die gemessenen Wellenlängen hierfür sind (Fehler 10—20 A.-E.): λ 4140 und 4320 (Bandenköpfe).

Eingeschaltete Kapazität und Selbstinduktion bringt die Banden der zweiten negativen Gruppe zum Verschwinden oder schwächt sie auch nur. Verschiedene Entladungsart bewirkt also nur eine Intensitätsänderung.

Bei der Frage, welchem Gebilde die zweite negative Gruppe zuzuschreiben sei, kommt in erster Linie das CO_2-Molekül in Betracht, das wohl nur an der Kathode die passenden Leuchtbedingungen findet. Hierfür spricht der zeitliche Verlauf der Dissoziation des CO_2. Bei seiner Zersetung entsteht CO und diesem Gas schreibt man die Kohlenoxydbanden zu, die ja auch an der Kathode auftreten. — Anderseits ist aber zu berücksichtigen, daß in CO die zweite negative Gruppe nie nachgewiesen werden konnte, obgleich bei seiner Dissoziation auch CO_2 entsteht. Man müßte also annehmen, daß erst bei einem bestimmten Prozentgehalt des Gases an CO_2 die zweite negative Gruppe erscheint. — Da besonders bei Gegenwart von Wasserdampf unter dem Einfluß der elektrischen Entladung neue Verbindungen entstehen [32]), so könnte man auch einer solchen die Banden zuschreiben. Diese Verbindungen dissoziieren aber leicht und bei verhältnismäßig schon niedriger Temperatur, so daß mit

größerer Wahrscheinlichkeit die zweite negative Gruppe als Spektrum des CO_2 betrachtet werden kann.

6. Die vierte positive Gruppe.

In CO und CO_2 erscheinen dieselben Banden und besitzen auch in beiden Gasen dieselbe Intensität. Die gemessenen Banden sind:

λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
2631,5	4	2492,7	3	2394	2	2286,2	2
2599,0	3	2484,2	3	2381	4	2273	4
2568,2	3	2463,3	4	2364	4	2261	3
2556	4	2458,8	2	2356	3	2246	3
2538	3	2435,0	3	2337	4	2237	2
2524	2	2425,0	3	2332	3	2220	4
2510,2	3	2407	3	2311	3	2215	3

Es fehlen also im äußersten Ultraviolett einige von Deslandres gemessene Banden.

Die Intensität dieses Spektrums steigt rasch bei größerer Stromdichte und die Banden gewinnen an Ausdehnung. Unter dem Einfluß von Kapazität verringert sich der Intensitätsabfall innerhalb der einzelnen Banden, so daß sie fast kontinuierlich ineinander übergehen. Die Selbstinduktion wirkt auch hier der Kapazität entgegen, indem sie den Intensitätsabfall wieder herstellt. — Variabler Druck ändert nur die Intensität des Spektrums. Bemerkenswert ist, daß die Banden noch neben dem Linienspektrum erscheinen.

7. Die erste negative Gruppe.

Ihre Banden liegen zwischen λ 2190 und 2897. Deslandres bestimmt vier Serien. — Die auf meinen spektrographischen Aufnahmen gemessenen Banden sind:

(Intensität in CO und CO_2 gleich)

λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
2897	3	2639	1	2446	4
2883	3	2607	2	2420	4
2786	2	2578	4	2353	1
2753	2	2551	3	2325	3
2723	2	2505	1	2300	4
2694	2	2475	4	2190	2

Bei niederem Druck fehlen, wie schon Deslandres nachgewiesen, in der Nähe des Kopfes einige Linien; bei höherem Druck verschwindet diese dunkle Lücke in den Banden.

Im übrigen zeigt dieses Spektrum gleiches Verhalten wie die vierte positive Gruppe.

8. Gruppe von Deslandres und D'Azambuja.

Deslandres und D'Azambuja messen folgende Banden:

λ	λ	λ	λ
4680?	4102	3607	3399
4372?	3852	3593	3398

Von diesen sind die zwei ersten unsicher, da sie mit den Swanschen Banden zusammenfallen, 4102 und 3852 sind in Linien aufgelöst. Das Spektrum soll unter folgenden Bedingungen erscheinen: Mit zunehmender Kapazität und Selbstinduktion verschwinden bei Atmosphärendruck die zweite, dritte und vierte positive Gruppe, das Swanspektrum wird stärker und zugleich erscheinen die neuen Banden.

Bei meinen Versuchen konnte diese Gruppe nicht sicher nachgewiesen werden. Es war mir nämlich nicht möglich, die Cyanbanden vollständig zum Verschwinden zu bringen, wie dies Deslandres und D'Azambuja gelang. Im Momente, da man nach den obigen Angaben bei 4102 eine Bande erhalten sollte, erscheinen sehr stark die in diesem Gebiet liegenden Sauerstofflinien; die Gegend bei 385 ist von der Cyanbande 388 verdeckt.

Zwei schwache, diffuse Bänder, die vielleicht mit den obigen identisch sind, wurden bestimmt bei

$$\lambda\ 3607 \quad \text{und} \quad \lambda\ 3593.$$

Versuche mit dem Gleichstrom der Influenzelektrisiermaschine.

Die Versuche mit der Influenzelektrisiermaschine beschränkten sich hauptsächlich darauf, die einzelnen Banden nachzuweisen. Es wurde zu denselben vorerst Röhre II benutzt, so daß der Elektrodenabstand leicht variiert werden konnte. Während bei Entladungen mit dem Induktorium das Glimmlicht in gleicher Schichtdicke die Elektroden umgibt, ist es hier büschelförmig oder unregelmäßig auf ihren Enden verteilt, wie die folgenden drei Skizzen erläutern (Figur 7, 8 u. 9).

Die Erscheinungen in der Entladeröhre mit Kapillare waren die gleichen wie diejenigen mit Wechselstrom. Um bei den relativ geringen Lichtintensitäten die ja schon bekannten Spektren zu erhalten, wurde die Spaltweite des Apparates fünf bis zehn Mal vergrößert und etwa drei Stunden lang exponiert. Trotzdem erschienen nur Spuren der ultravioletten Gruppen. — Elektrische Schwingungen suchte ich durch eingeschaltete Flüssigkeitswiderstände zu verhindern, wodurch aber oft die Entladung in unkontrollierbarer Weise kom-

760 mm.
Figur 7.

30 mm.
Figur 8.

ca 1 mm.
Figur 9.

pliziert wurde. Das negative Glimmlicht begann um die Kathode zu rotieren und in der Verbindungsröhre zwischen Pumpe und Geißlerröhre zeigten sich bei ca. 30 mm Druck spiralförmige, elektrische Entladungen. Die Rotation des negativen Glimmlichts wurde übrigens auch bei einigen Versuchen mit sinusförmigem Wechselstrom beobachtet, ohne eine Ursache hierfür auffinden zu können.

Natürlich hängt auch hier die Intensität des Kohlenoxydspektrums in CO_2 von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases ab. Aber die Zerfallszeit ist viel größer als bei den Versuchen mit dem Induktorium. Eine Glimmlichtaufnahme mit sehr spitzer Kathode und stumpfer Anode (keine Platte) ergab bei Büschelentladung nichts Neues. Es ist deshalb zu vermuten, daß die verschiedenen Intensitäten der Kohlenoxydbanden in CO und CO_2, wie sie Himstedt und Dechend nachwiesen für Büschelentladung, nur ver-

ursacht wird durch die sehr langsame Zersetzung des CO_2, wodurch sich der Einfluß der zweiten negativen Gruppe auch bei nichtströmendem Gas bemerkbar macht.

Die Abhängigkeit der Spektren vom Druck ist gleich wie bei Entladungen mit dem Induktorium. Variation des Elektrodenabstandes ändert nur die Intensität des Glimmlichts und die Entladungsart (Übergang von der Glimm- zur Funkenentladung).

Versuche mit Einphasenwechselstrom.

Der mir zur Verfügung stehende Einphasenwechselstrom hatte eine maximale Spannung von 320 Volt; bei den Versuchen betrug die primäre Stromstärke 4,5 Ampère. Im Gegensatz zum sekundären Strom des Induktoriums mit Unterbrecher, wo die Spannung momentan von Null auf einen maximalen Betrag emporschnellt, verläuft hier die Spannungskurve annähernd sinusförmig. Zugleich ist bei diesen Versuchen die Spannung relativ klein, die effektive Stromstärke im sekundären Kreis aber größer als im Induktor mit Unterbrecher. Der größeren Stromstärke entspricht eine etwas andere Intensitätsverteilung im Spektrum, indem die ultravioletten Gruppen stärker hervortreten. Vergleichsweise seien hier die Intensitäten zweier Aufnahmen verzeichnet:

		Intensität
Einphasenwechselstrom $p = 50$ mm Kathodenlicht	Kohlenoxydspektrum . . .	4
	Swanspektrum	0
	dritte positive Gruppe . .	2
	erste negative Gruppe . . .	3
	zweite negative Gruppe . .	5
Strom des Induktors mit Unterbrecher $p = 30$ mm Kathodenlicht	Kohlenoxydspektrum . . .	4
	Swanspektrum	0
	dritte positive Gruppe . . .	2
	erste negative Gruppe . . .	1
	zweite negative Gruppe . .	5

Im übrigen sind die Erscheinungen die gleichen wie die im ersten Teil der Untersuchung beschriebenen.

Sehr schön sieht man hier (Röhre II), wie das negative Glimmlicht mit steigender Temperatur der Elektroden an Ausdehnung gewinnt. So ist z. B. bei einem Druck von 30 mm das negative Glimmlicht beim Beginn des Leuchtens ca. 5 mm lang und wächst dann innert 5 Sekunden bis zu 15 mm.

Theoretische Überlegungen und Zusammenfassung der Resultate.

Wegen des komplizierten Baues des Kohlenstoffmoleküls scheint es müssig, über den Ursprung der einzelnen Banden Folgerungen zu ziehen. Das Verhalten der zweiten negativen Gruppe und der Kohlenoxydbanden im Kathodenlicht berechtigt aber doch zum Schluß, daß die zweite negative Gruppe dem CO_2-Molekül angehört und daß die chemische Dissoziation die Spektren von CO und CO_2 beeinflußt. Da einzelne Gruppen stetig verschwinden, während andere an Intensität gewinnen, so liegt die Annahme nahe, zu jeder Zeit seien alle Spektren vorhanden, aber mit sehr verschiedener Intensität; diese hängt dann ab von der Entladungsart und vom chemischen Gleichgewicht der Gase, das selbst wieder von der Entladung beeinflußt wird.

Die Charakteristik der Entladung wird nun durch Variation der Stromdichte, der Elektrodenspannung, des Gasdrucks und durch Einschalten von Kapazität und Selbstinduktion geändert. Eine größere Stromdichte bewirkt, wie zu erwarten ist, daß die ultravioletten Gruppen eine relativ größere Intensität erhalten.

Spektroskopisch zeigt sich ein kontinuierlicher Übergang von Entladungen bei niederem zu denjenigen bei höherem Druck. Da aber bei höherem Gasdruck eine weitgehende Dissoziation stattfindet, so darf man diejenigen Spektren, die bei hohem Druck die größte Intensität besitzen, wohl den einfachen Bestandteilen der Gase zuschreiben; also vor allem das Linienspektrum, das Swanspektrum und die vierte positive Gruppe.

Daß CO und CO_2 in verschiedener Weise dissoziieren, geht auch daraus hervor, daß sich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen in CO Kohle abscheidet, in CO_2 aber nicht. Diese Kohlenabscheidung ist aber nicht nur vom Gasdruck, sondern von bestimmten Versuchsbedingungen abhängig. So zeigen sie sich in der Geißlerröhre mit Vorliebe bei 30 mm Druck und besonders dann, wenn die Aluminiumelektroden grünlich leuchteten; d. h. wenn sie die sogenannte Aluminiumoxydbanden emittierten. Unter anderen Bedingungen als den hier beschriebenen wird allerdings auch aus CO_2 Kohle abgeschieden, wie W. Matthies[34]) gezeigt hat.

In den Metallspektren zeigten sich immer Änderungen, wenn die elektrische Entladung geändert wurde. Perot und Fabry[35]) erhielten verschiedene Breite und Intensität der Linien, je nachdem sie mit Induktor (mit oder ohne Kondensator), Holtzscher Maschine,

Wechselstrom, hoher Spannung oder Gleichstrom arbeiteten. Seit Kerkhoff[36]) gezeigt hat, daß Selbstinduktion unter gewissen Bedingungen die Temperatur in Geißlerröhren herabsetzen, in anderen Fällen aber steigern kann, darf man den Einfluß der Entladungsart nicht nur einer Temperaturänderung des leuchtenden Gases zuschreiben. Es kommt wohl die Temperatur wie die Entladungsart in Betracht und beide Faktoren beeinflußten sich wiederum gegenseitig. Aber solange nur wenige experimentelle Daten vorhanden sind, die außerdem nur ungenaue Angaben enthalten, wären theoretische Überlegungen doch rein spekulativ.

Dafür, daß die Temperatur eine Rolle spielt, sprechen die Versuche mit Flüssigkeitswiderständen (vgl. Hasselberg, Dissertation). Widerstände vergrößern zwar auch die Dämpfung elektrischer Schwingungen; das Gleiche bewirken eingeschaltete Funkenstrecken, ohne aber sonst denselben Einfluß auszuüben. Hier könnten nur genaue Messungen über Schwingungszahl, Dämpfung und Energie Aufschluß erteilen.

Zusammenfassend ergibt sich aus der vorliegenden Arbeit folgendes:

1. Die Beobachtungen von Deslandres wurden, soweit sich die Untersuchung erstreckt, zum größten Teil bestätigt. Wegen der geringen Dispersion der Apparate konnte jedoch die Struktur der Banden nicht bestimmt werden.

2. Die Strömungsmethode gibt uns Aufschluß über die spektrale Verschiedenheit von CO und CO_2. Wahrscheinlich gehört die zweite negative Gruppe dem Kohlendioxydmolekül an. Sie erstreckt sich weiter ins Ultraviolett als Deslandres und D'Azambuja angeben.

3. Der Einfluß der Kapazität zeigt sich im sichtbaren Teil des Spektrums durch eine Verstärkung des Swan- und Linienspektrums und Verdrängung der Kohlenoxydbanden. Selbstinduktion verlängert die Swan- und Cyanbanden. Das Linienspektrum der Kohle, in CO oder CO_2 erzeugt, ist unter gleichen Versuchsbedingungen verschieden. Im Ultraviolett erfahren die Banden durch eingeschaltete Kapazität eine größere Ausdehnung und zugleich wird der Intensitätsabfall geringer. Selbstinduktion wirkt der Kapazität entgegen.

4. Die Gruppe von Deslandres und D'Azambuja konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

5. Gleichstrom und Wechselstrom erzeugen die gleichen Spektren und im wesentlichen gleiche Intensitätsverteilung.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Physik. Anstalt der Universität Basel, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Aug. Hagenbach, ausgeführt. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle für sein stets förderndes Interesse, das er meiner Arbeit und meinen Studien entgegenbrachte, herzlich zu danken.

Literatur und Anmerkungen.

1) Eine Zusammenstellung der Literatur bis 1909 findet sich in H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

2) A. J. Ångström u. R. Thalén, Nova acta Reg. Soc. sc. Upsal. (3) **9.** 1875.

3) Eder u. Valenta, Wien. Akad. Anzeiger **30.** 21—24.

4) Gramont, C. R. **134.** 1205—1207. 1902.

5) Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. **33.** 403—410. 1882. u. Phil. Trans. **174.** I. 187—222. 1883.

6) Hartley u. Adeney, Phil. Trans. **175.** I. 63—137. 1884.

7) Siehe unter 3).

8) Deslandres, C. R. **120.** 1259—1260. 1895.

9) Exner u. Haschek, Tabellen der Funkenspektra. Wien 1902.

10) M. La Rosa, Ann. d. Phys. (4) **29.** 249—276. 1909.

11) J. Meunier, C. R. **152.** 1760—1763. 1911.

12) A. J. Ångström u. R. Thalén, Nova acta Reg. Soc. sc. **9.** 1875.

13) J. M. Eder u. Valenta, Denkschr. Wiener Akad. **67.** 1898.

14) W. M. Watts and H. M. Wilkinson, Phil. Mag. (6) **12.** 581—585. 1906.

15) J. Loos, Dissert. Bonn 1903.

16) Fr. Croze, C. R. **150.** 1672—1673. 1910.

17) Ann. chim. et phys. (6) **15.** 5—86.

18) Deslandres, C. R. **106.** 842—846. 1888. — Ann. chim. et phys. (6) **15.** 5—86.

19) Deslandres, C. R. **137.** 457—463. 1903.

20) Deslandres et D'Azambuja, C. R. **140.** 917—920. 1905.

21) Siehe unter 3).

22) Peter Wolter, Diss. Bonn 1911; Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 361—387. 1911.

23) Aug. Hagenbach, Phys. Zeitschr. **10.** 649—657. 1909.

24) u. 25) Hemsalech u. Schuster, Proc. Roy. Soc. **64.** 331—333. 1899.

26) G. Berndt, Dissert. Halle a. S. 1901.

27) Schenk, Astrophys. Journ. 1901.

28) Néculcéa, C. R. 1902.

29) A. S. King, Astrophys. Journ. **19.** 225—238. 1904.

30) F. Jakob, Phys. Zeitschr. **10.** 22—28. 1909; C. Richter, Phys. Zeitschr. **10.** 703—707. 1909.

31) Peter Wolter, Dissert. Bonn 1911; Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 361 bis 387. 1911.

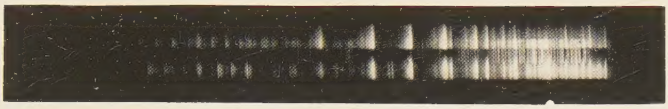
32) S. M. Losanitsch u. M. Z. Jowitschitsch, Ber. **30.** 135—139. 1897.

33) W. Matthies, Ann. d. Phys. **30.** 649.

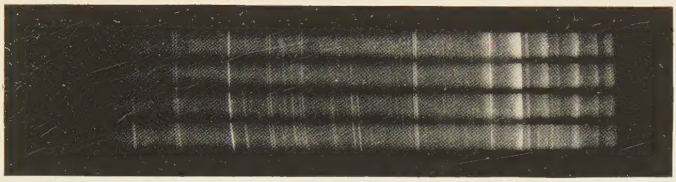
34) A. Perot u. Ch. Fabry, C. R. **128.** 1221—1223. 1899.

35) K. Kerkhoff, Ann. d. Phys. (4) **4.** 327—344. 1901.

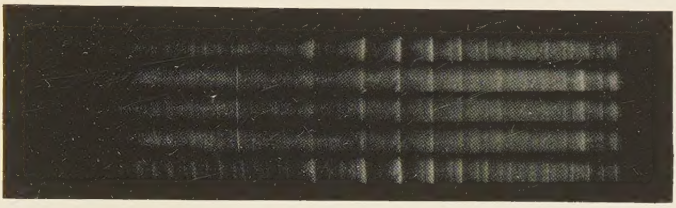
Zweite negative Gruppe



Dritte u. vierte positive u. erste negative Gruppe

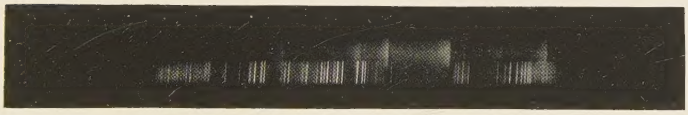


CO

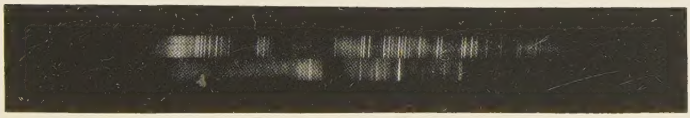


CO_2

Veränderung der Spektren mit zunehmender Selbstinduktion



Kohlenoxydspektrum



Linienspektrum des C u. O

Karl Hof.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Lebenslauf.

Ich, Karl Hof von Hauenstein, Ct. Solothurn (Schweiz) wurde geb. am 3. Okt. 1887 in meiner Wohn-Heimatgemeinde Hauenstein, als Sohn des Friedr. Hof, Schuhmacher und der Lisetta Hof-Willi. Nach Absolvierung der Primar- und Sekundarschule war ich von 1902—1906 Schüler des Lehrerseminars in Zug und übernahm nach erlangtem Lehrerdiplom die Stelle als Primarlehrer an der Oberschule Neuendorf (Ct. Soloth.). Seit Herbst 1907 studierte ich während fünf Semestern an der Universität Basel und erwarb mir hierauf das Basler Mittellehrerdiplom. Die folgenden drei Semester erteilte ich in Zürich Privatunterricht, hörte nebenbei Vorlesungen an der Universität und arbeitete im physik. Labor. des Herrn Prof. Kleiner. Vom Herbst 1911 an war ich wiederum in Basel immatrikuliert und promovierte daselbst im Juli 1913. Die vorliegende Dissertation entstand auf Anregung und unter Leitung meines verehrten Lehrers Herrn Prof. Hagenbach.

Ich habe bei folgenden Lehrern Vorlesungen gehört und experimentelle Anleitung im Laboratorium erhalten:

Bieberbach, P. Debey, Einstein, Friedrich Fichter, R. Fueter, Greinacher, Aug. Hagenbach, Kleiner, H. Riggenbach, H. Rupe, H. Veillon, Von der Mühll †, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren spreche ich für ihre Bemühungen meinen herzlichsten Dank aus.